

含吡啶二脲配体汞(II)、镉(II)配合物的合成及其晶体结构

黄 超 翟 举 罗 璇 陈 瑶 陈冬梅 朱必学*

(贵州大学大环及超分子化学重点实验室 贵阳 550025)

摘要: 以 2,2'-二氨基二苯醚和 4-吡啶异氰酸酯反应合成了含吡啶二脲配体(L),并分别与 HgCl_2 和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 进行了配位反应,得到 2 个配位聚合物 $[\{\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2\} \cdot 2\text{DMF}]_n$ (**1**)和 $[\{\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**),采用 ^1H NMR、MS、FTIR 和元素分析等对化合物 L 进行了表征。通过 X 射线单晶衍射技术测定了配体及 2 个配合物的单晶结构,结构解析表明,2 个配合物均为一维链状结构。进一步考察了 2 个配合物的热稳定性及其对甲醇蒸气的吸附性能。

关键词: 脲; 配合物; 晶体结构; 一维链状; 吸附

中图分类号: O614.24+3; O614.24+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)06-1028-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.112

Syntheses and Crystal Structures of Hg(II) and Cd(II) Complexes Derived from a Bis(pyridylurea) Ligand

HUANG Chao ZHAI Ju LUO Xuan CHEN Yao CHEN Dong-Mei ZHU Bi-Xue*

(Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A bis(pyridylurea) ligand(L) was synthesized from the reaction of bis(2-aminophenyl) ether with 4-isocyanatopyridine. HgCl_2 and $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ reacted with L to give two coordination polymers $[\{\text{Hg}(\text{L})\text{Cl}_2\} \cdot 2\text{DMF}]_n$ (**1**) and $[\{\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**2**), respectively. The ligand was characterized by ^1H NMR, MS, FTIR, and elemental analysis. The structures of the ligand and two complexes were analyzed via single crystal X-ray diffraction, and the structural analysis indicated that both complexes show a one-dimensional chain structure. Their thermal stabilities and vapor adsorptions for MeOH were further investigated. CCDC: 1588599, L; 1588600, **1**; 1588601, **2**.

Keywords: urea; complex; crystal structure; one dimension chain; absorption

近年来,配位聚合物的设计与合成由于其在催化、离子交换、光化学及气体吸附等方面的潜在应用而受到了广泛关注^[1-4]。吡啶环上的氮原子易与过渡金属进行有效的配位作用,便于实现结构新颖的超分子组装体构筑^[5-10]。汞(II)、镉(II)具有 d^{10} 电子组态,具有不同的配位数,在与有机配体发生配位作用时有着灵活的空间配位取向,容易得到结构新型的功能性配合物^[11-12]。同时,汞和镉均为有毒并对自

然环境危害较大的金属元素,合理设计有机配体分子与汞(II)、镉(II)进行有效的选择性键合作用,达到汞和镉的有效提取与分离具有积极意义^[13]。据此,本文设计合成了一个新型含吡啶环二脲有机配体(L)^[14-15],并分别与氯化汞及高氯酸镉进行配位作用,得到了 2 个不同构型的金属配位聚合物,在对配合物的晶体结构解析的基础上,进一步考察了它们的热稳定性及对甲醇蒸气的吸附性能。

收稿日期:2017-12-13。收修改稿日期:2018-01-23。

贵州省大学生创新创业训练计划项目(No.201710657050),贵州省科技厅、贵州大学联合项目(黔科合 LH 字[2017]7256 号)资助。

*通信联系人。E-mail: bxzhu@gzu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

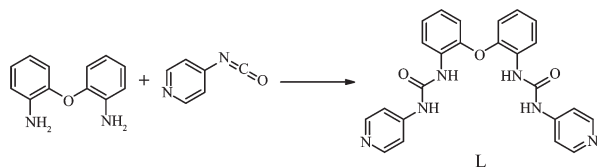
烟酸,邻硝基苯酚,邻氯硝基苯,水合肼(80%),氯化亚砷,活性炭, K_2CO_3 , NaN_3 , FeCl_3 , HgCl_2 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及其它所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 400 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO-d_6);MS(Agilent 1100)质谱仪;Ry-2 型熔点仪(温度计未校正);Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1});Vario EL II 型元素分析仪;Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪;Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪。

1.3 配体与配合物合成

配体的合成路线:



Scheme 1

1.3.1 配体(L)的合成

叠氮异烟酸甲酰按照文献^[16]的方法合成。2,2'-二氨基二苯醚按照类似文献^[17-18]的方法合成:分别称取 6.95 g(0.05 mol)邻硝基苯酚,7.88 g(0.05 mol)邻氯硝基苯,6.91 g(0.05 mol) K_2CO_3 于 250 mL 三口烧瓶中,加入 50 mL 二甲基亚砷。在 N_2 保护下,搅拌并加热至 150 $^{\circ}\text{C}$,恒温反应 25 h。冷却,将反应液倒入 300 mL 冰水中,静置、抽滤并干燥得 9.72 g 2,2'-二硝基二苯醚。向含有 2.60 g(0.01 mol) 2,2'-二硝基二苯醚的乙醇溶液(100 mL)中,加入 0.2 g $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.5 g 活性炭,升温至近沸后,缓慢滴加 80%的水合肼 2 mL,回流反应 5 h。冷却后过滤,将滤液浓缩至 5 mL 并倒入 200 mL 冰水中,析出沉淀,抽滤、干燥得淡黄色固体。用 95%乙醇重结晶,抽滤,真空干燥得到白色絮状固体 2,2'-二氨基二苯醚,产率 67%,m.p. 64~65 $^{\circ}\text{C}$ 。

称取 1.04 g(7 mmol)叠氮异烟酸甲酰于 250 mL 三口烧瓶中,加入 30 mL 甲苯,向反应液中加入 0.60 g (3 mmol) 2,2'-二氨基二苯醚的乙腈溶液 30 mL,回流反应 3 h,有白色沉淀生成。反应完全后,冷却,抽滤,用热甲醇洗涤 2~3 次,真空干燥得到白色固体 1.07 g,产率 81%,m.p. 193~194 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR

(DMSO-d_6 , 400 MHz): δ 6.77 (d, 2H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 6.97(t, 2H, $J=6.0$ Hz, Ar-H), 7.12(t, 2H, $J=7.2$ Hz, Ar-H), 7.38(d, 4H, $J=6.4$ Hz, Py-H), 8.27(d, 2H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 8.32(d, 4H, $J=6.4$ Hz, Py-H), 8.73(s, 2H, CONH), 9.65(s, 2H, CONH)。ESI-MS: $m/z=441$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 463 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。元素分析(% ,按 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$ 计算,括号内为计算值):C 65.48(65.45),H 4.60(4.58),N 19.04(19.08)。FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}):3 345(m, NH), 1 701(s, C=O), 1 595(s, NH)。

1.3.2 配合物 1 和 2 的合成

配合物 1 的合成:将 44.0 mg(0.1 mmol)的配体 L 溶解在 20 mL DMF 溶液中,逐滴加入 HgCl_2 (27.2 mg, 0.1 mmol)的甲醇溶液(40 mL),室温搅拌 2 h,有白色沉淀生成,静置,抽滤并用热甲醇洗涤 2~3 次,真空干燥得 1 的灰白色固体 33.5 mg,产率 39%。元素分析(% ,按 $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{HgN}_8\text{O}_5$ 计算,括号内为计算值):C 41.96(41.99),H 4.02(3.99),N 13.08 (13.06)。FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}):3 327 (m, NH), 1 721 (s, C=O), 1 657(s, NH)。

配合物 2 的合成:将 44.0 mg(0.1 mmol)的配体 L 溶解在 20 mL DMF 溶液中,逐滴加入 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (21.0 mg, 0.05 mmol)的甲醇溶液(40 mL),回流反应 2 h,冷却,有白色沉淀生成,抽滤,并真空干燥得 2 的白色固体,产率 33%。元素分析(% ,按 $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{CdN}_{16}\text{O}_{24}$ 计算,括号内为计算值):C 46.02 (45.95),H 5.26 (5.22),N 13.78 (13.83)。FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}):3 347(m, NH), 1 720(s, C=O), 1 660(s, NH)。

单晶培养:取少量配体 L 的固体产品溶解在甲醇/DMF(2:1, V/V)溶液中,分别取少量 1 和 2 的固体产品溶解在甲醇/DMF(1:1, V/V)溶液中,室温静置 3~5 d 后,得到适合于 X 射线衍射测定的无色块状晶体。

1.4 晶体结构的测定与解析

分别选择大小合适的配体和配合物的单晶,用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪,采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 φ - ω 扫描方式收集单晶衍射数据,强度数据进行了经验吸收校正、 Lp 校正。晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正,氢原子由理论加氢法得到。所有计算使用 SHELXL-97 程序完成^[19](有关晶体学数据详见表 1)。单晶结构解析揭示了配合物 2 中溶剂分子高度无序,在此采用 Platon/Squeeze 程序将溶剂甲

表 1 配体 L、配合物 1 和 2 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the ligand, complexes 1 and 2

Compound	L·2DMF	1	2
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₄ N ₈ O ₅	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ HgN ₈ O ₅	C ₄₈ H ₄₀ CdCl ₂ N ₁₂ O ₁₆
Formula weight	586.65	858.14	1224.22
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.090 7(3)	1.113 38(9)	1.104 2(4)
<i>b</i> / nm	0.835 5(2)	3.111 9(3)	1.230 7(4)
<i>c</i> / nm	1.638 6(4)	1.189 52(10)	1.794 1(6)
α / (°)			107.237(8)
β / (°)	92.773(7)	108.025(2)	99.238(7)
γ / (°)			105.475(8)
<i>V</i> / nm ³	1.491 4(7)	3.919 1(6)	2.166 9(13)
<i>Z</i>	2	4	1
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.306	1.454	0.938
θ range / (°)	0.998~25.00	0.999~25.24	1.00~25.00
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.092	4.107	0.363
<i>F</i> (000)	620	1 696	622
Reflection collected	9 886	52 893	26 611
Independent reflection	5 064	7 688	7 624
Observed reflection [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2 774	4 540	5 744
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Number of parameter	388	415	358
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.729	1.020	1.096
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.069 1, <i>wR</i> ₂ =0.169 8	<i>R</i> ₁ =0.061 9, <i>wR</i> ₂ =0.125 5	<i>R</i> ₁ =0.073 9, <i>wR</i> ₂ =0.229 8
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.150 0, <i>wR</i> ₂ =0.215 0	<i>R</i> ₁ =0.117 0, <i>wR</i> ₂ =0.143 5	<i>R</i> ₁ =0.089 5, <i>wR</i> ₂ =0.237 6
Final weighting scheme	$w=1/[\sigma^2 F_o^2+(0.148\ 0P)^2+1.656\ 5P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2 F_o^2+(0.055\ 8P)^2+9.905\ 2P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2 F_o^2+(0.160\ 4P)^2+0.095\ 6P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	196, -246	1 291, -988	754, -930

醇、结晶水及 DMF 分子除去。

CCDC:1588599,L;1588600,1;1588601,2。

2 结果与讨论

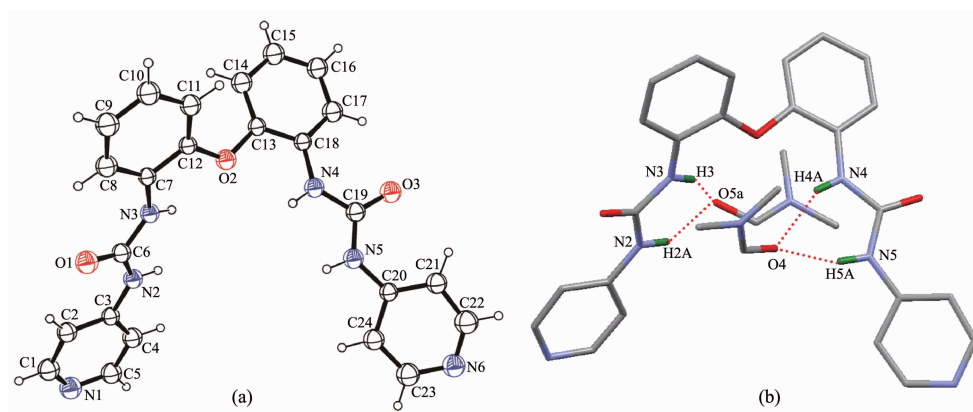
2.1 晶体结构描述

2.1.1 配体(L)的晶体结构

配体(L)的晶体结构如图 1a 所示。在配体(L)分子中,中心氧原子(O2)桥连的 2 个苯环之间的二面角为 58.58°,位于中心氧原子(O2)同侧的苯环和吡啶环之间的二面角分别为 177.32°和 154.88°。配体分子末端的 2 个吡啶环平面间的二面角为 135.05°。在配体 L 的单元晶胞中,位于配体两臂的脲基中的氮原子各与 1 个 DMF 分子形成了 2 个 N—H…O 分子间氢键(图 1b,氢键参数见表 3)。

2.1.2 配合物的晶体结构与组装

配合物 1 的不对称单元结构如图 2a 所示,主要键长和键角列在表 2 中。配合物 1 的中心 Hg(II)离子为扭曲的四面体配位构型,配位供体为 2 个氯和 2 个分别来自于 2 个相邻配体 L 上的吡啶氮。围绕 Hg(II)中心的 2 个 Hg—Cl 键长分别为 0.233 4(3)和 0.237 5(3) nm,2 个 Hg—N 键长分别为 0.239 3(6)和 0.232 5(7) nm。围绕中心 Hg(II)离子 Cl—Hg—Cl 的键角为 137.32(13)°,N—Hg—N 的键角为 86.33(2)°。N—Hg—Cl 的键角在 99.30(18)°~115.9(2)°之间。每个配体 L 通过其两端吡啶单元的氮原子同 2 个金属汞(II)离子配位桥联形成一维螺旋链状结构(图 2b),在一维链中,相邻 2 个汞(II)离子之间的距离为 1.354 6 nm。与配体 L 的晶体结构类似,在配合物 1 中,配体两



Probability of ellipsoid: 30%; Symmetry codes: a: $x, 1+y, z$

图 1 (a) 配体 L 的分子结构; (b) 配体 L 两臂脲基与 DMF 分子之间的氢键作用

Fig.1 (a) Molecular structure of the ligand; (b) Intermolecular N-H...O hydrogen bonds between the ligand and DMF molecules

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

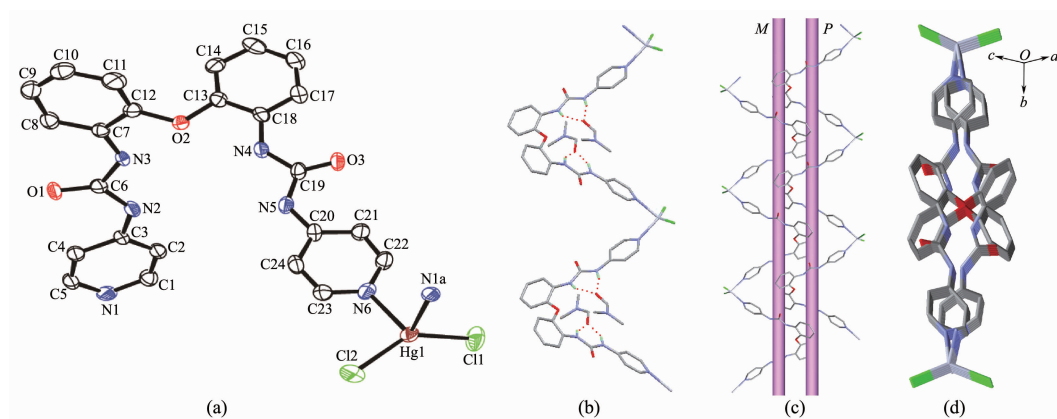
1					
Cl1-Hg1	0.233 4(3)	Cl2-Hg1	0.237 5(3)	N1a-Hg1	0.239 3(6)
N6-Hg1	0.232 5(7)				
Cl2-Hg1-N1a	105.8(2)	Cl1-Hg1-Cl2	137.32(13)	Cl1-Hg1-N1a	99.30(18)
N6-Hg1-Cl2	99.8(2)	N6-Hg1-Cl1	115.9(2)	N6-Hg1-N1a	86.3(2)
2					
N6a-Cd1	0.232 4(4)	N1b-Cd1	0.235 2(4)	N1c-Cd1	0.235 2(4)
N6-Cd1	0.232 4(4)	O1W-Cd1	0.243 8(4)	O1Wa-Cd1	0.243 8(4)
N1c-Cd1-N1b	180.0	N1c-Cd1-O1W	89.46(15)	N1b-Cd1-O1Wa	89.46(15)
N1b-Cd1-O1W	90.54(15)	N1c-Cd1-O1Wa	90.54(15)	N6-Cd1-N1c	94.49(14)
N6-Cd1-N1b	85.51(14)	N6a-Cd1-N1b	94.49(14)	N6a-Cd1-N1c	85.51(14)
N6a-Cd1-N6	180.0	N6-Cd1-O1W	90.00(14)	N6a-Cd1-O1W	90.00(14)
N6-Cd1-O1Wa	90.00(14)	N6a-Cd1-O1Wa	90.00(14)	O1W-Cd1-O1Wa	180.0

Symmetry codes: a: $-1+x, y, -1+z$ for 1; a: $-x, -y, -z$, b: $-1+x, -1+y, z$, c: $1-x, 1-y, -z$ for 2.

臂的脲基中的 2 个氮原子也分别与 1 个 DMF 分子形成了 2 个 N-H...O 分子间氢键(图 2b)。配合物 1 中同时存在 P 型和 M 型两种螺旋链状结构,二者呈反向平行排列(图 2c),配合物 1 表现为外消旋。

配合物 2 的不对称单元结构如图 3a 所示,主要键长和键角列在表 2 中。与配合物 1 的配位构型不同,在配合物 2 中,中心 Cd(II)离子表现为六配位、稍微扭曲的八面体配位构型,位于轴向的 2 个配位原子分别为 2 个水分子的氧,位于赤道的 4 个供体原子分别来自于 4 个配体中的吡啶氮原子。Cd1-O1W 的键长为 0.243 8(4) nm, Cd1-N 的键长在

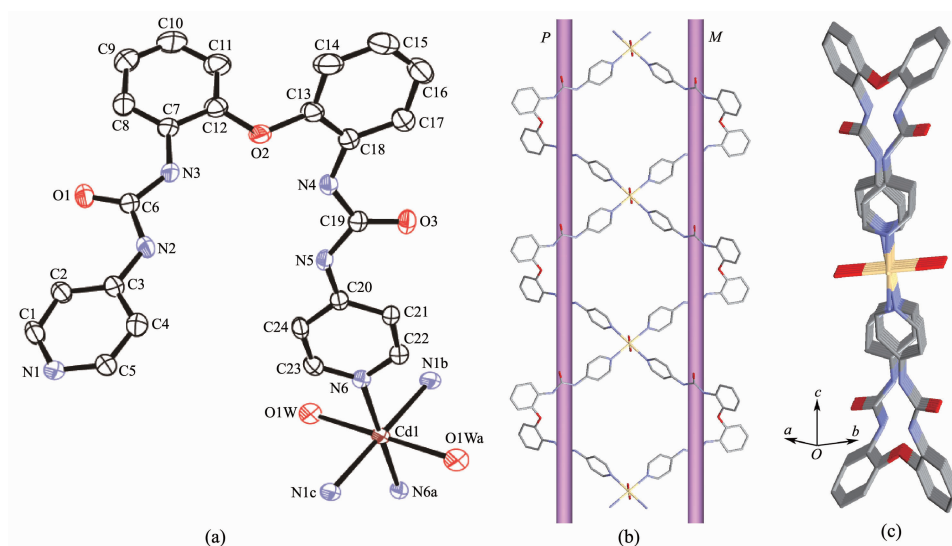
0.232 4(4)~0.235 2(4) nm 之间, O1W-Cd1-O1Wa 的键角为 180° , 围绕 Cd(II)中心的键角 N6-Cd1-N1b 和 N6a-Cd1-N1b 分别为 $85.51(14)^{\circ}$ 和 $94.49(14)^{\circ}$ 。相邻 2 个 Cd(II)离子经由 2 个配体(L)桥联形成 1 个 40-元双金属环状结构, 2 个 Cd(II)离子之间的中心距离为 1.417 3 nm。该双金属环状结构进一步通过配体与 Cd(II)离子配位作用拓展为一维双链状结构。与配合物 1 结构类似,配合物 2 中同时包含 P 型和 M 型两股螺旋链状结构,二者呈反向平行排列(图 3b),中心 Cd(II)离子均为两股链共用,配合物 2 表现为内消旋。



Probability of ellipsoid: 30%; Hydrogen atoms and DMF molecules are omitted for clarity; Symmetry codes: a: $-1+x, y, -1+z$

图 2 (a) 配合物 **1** 的不对称单元结构; (b) 配合物 **1** 形成的一维螺旋链状结构及与 DMF 分子之间的氢键作用; (c) 配合物 **1** 的外消旋螺旋结构; (d) 配合物 **1** 形成的孔道结构

Fig.2 (a) ORTEP view of the asymmetric unit of complex **1**; (b) 1D helix chain structure of complex **1** and hydrogen-bond interactions between complex **1** and DMF molecules; (c) Racemic helical structure of complex **1**; (d) Pore structure of complex **1**



Probability of ellipsoid: 30%; ClO_4^- is omitted for clarity; Symmetry codes: a: $-x, -y, -z$; b: $-1+x, -1+y, z$; c: $1-x, 1-y, -z$

图 3 (a) 配合物 **2** 的不对称单元结构; (b) 配合物 **2** 形成的一维链状结构; (c) 配合物 **2** 形成的孔道结构

Fig.3 (a) ORTEP view of the asymmetric unit of complex **2**; (b) 1D chain structure of complex **2**; (c) Pore structure of complex **2**

表 3 配体及配合物 **1** 的氢键参数

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for the ligand and complex **1**

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
L				
N2-H2A...O5a	0.086 00	0.203 41	0.282 78	153.08
N3-H3...O2	0.086 00	0.223 95	0.261 03	105.96
N3-H3...O5a	0.086 00	0.209 95	0.289 92	154.44
N4-H4A...O2	0.086 00	0.223 36	0.262 86	107.91
N4-H4A...O4	0.086 00	0.217 19	0.296 78	153.78
N5-H5A...O4	0.086 00	0.201 54	0.284 31	161.22

续表 3

1				
N2-H2...O5b	0.086 00	0.196 03	0.277 4(12)	157.41
N3-H3...O2	0.085 97	0.223 04	0.259 6(10)	105.49
N3-H3...O5b	0.085 97	0.217 83	0.296 7(11)	152.45
N4-H4...O2	0.086 02	0.217 83	0.257 8(11)	108.07
N4-H4...O4	0.08 602	0.223 30	0.302 3(12)	152.68
N5-H5...O4	0.086 01	0.198 09	0.281 7(12)	163.79

Symmetry codes: a: $x, 1+y, z$ for L; b: $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ for 1.

2.2 ^1H NMR 和红外光谱

配体 L 的 ^1H NMR 中,脲基酰胺氮上的质子峰分别出现在 9.65 和 8.73 处,均表现为单峰。吡啶环的质子峰出现在 8.32~7.38 区域,苯环的质子峰出现在 6.59~7.57 范围。配体及配合物的红外光谱测定结果表明,配体 L 中, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动峰出现在 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 处, $\nu(\text{N}-\text{H})$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰依次出现在 $3\,345$ 和 $1\,595\text{ cm}^{-1}$ 处。形成配合物后,配合物 1 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动峰出现在 $1\,721\text{ cm}^{-1}$ 处, $\nu(\text{N}-\text{H})$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰依次出现在 $3\,327$ 和 $1\,657\text{ cm}^{-1}$ 处。配合物 2 中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动峰出现在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处, $\nu(\text{N}-\text{H})$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰依次出现在 $3\,347$ 和 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处。

2.3 配合物的热稳定性

以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,在 N_2 气氛下于室温~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内分别考察了 2 个配合物的热分解行为(图 4)。配合物 1 从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重,推测与 DMF 分子的失去有关。 $250\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 快速失重 65%,可能与失去配体中吡啶基片段以及氯化汞的气化有关,之后炭化持续缓慢失重,至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时残重 5.6%。配合物 2 的失重情况与配合物 1 有所不同,配合物 2 受热后便持续失重,推测与配合物结构中

的溶剂分子(结晶水,甲醇及 DMF 分子)、配位水分子及未参与配位的高氯酸根的失去有关,至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时残重 12%,结果表明配合物 1 与配合物 2 相比具有较好的热稳定性。

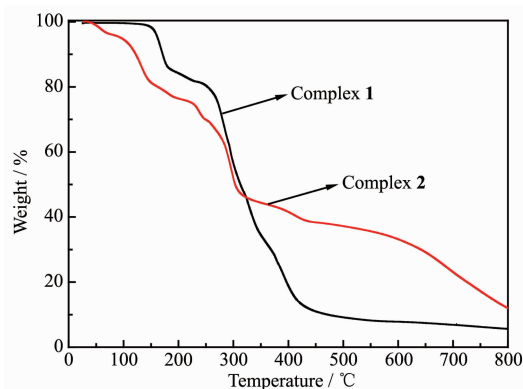


图 4 配合物 1 和 2 的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of the complexes 1 and 2

2.4 配合物对甲醇蒸气的吸附性能研究

基于配合物 1 和 2 的组装体具有孔道结构,在其孔道或层间孔隙中,可能容纳一定尺寸的小分子,为此在室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)下研究了配合物对甲醇蒸气分子的吸附性能,结果见图 5。测得配合物 1 的 BET 比表面积为 $95\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,随着相对压力的增加,吸附

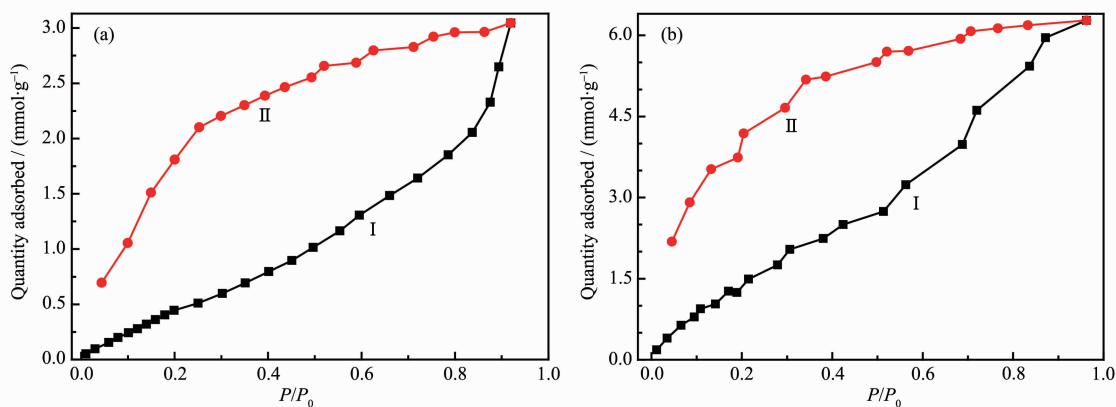


图 5 配合物 1 (a) 和 2 (b) 对甲醇蒸气的等温吸附(I)-脱附(II)曲线

Fig.5 Gas adsorption(I)-desorption(II) isotherms of complexes 1 (a) and 2 (b) for MeOH steam

量逐渐增多,配合物 **1** 对甲醇蒸气的最大吸附量为 $3.04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。测得配合物 **2** 的 BET 比表面积为 $276 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 配合物 **2** 对甲醇蒸气的最大吸附量为 $6.28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从配合物 **1** 和 **2** 对甲醇蒸气吸附性能测定结果可以看出,2 个配合物对甲醇蒸气均有较好的吸附能力,且配合物 **2** 对甲醇蒸气分子吸附量明显高于配合物 **1** (最大吸附量是配合物 **1** 的 2 倍)。这可能是由于 2 个配合物的组装结构的差异性造成的,配合物 **2** 形成的空腔尺寸明显比配合物 **1** 的要大,并且配合物 **2** 组装形成的菱形孔道使得配合物 **2** 能够吸附容纳更多的甲醇蒸气分子。

参考文献:

- [1] Wang X J, Huang T H, Tang L H, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:4356-4364
- [2] Jones C D, Tan J C, Lloyd G O. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**: 2110-2112
- [3] Li S G, Wu B, Hao Y J, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:2001-2004
- [4] Paul M, Adarsh N N, Dastidar P. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:4135-4143
- [5] Liang J J, Wu B, Jia C D, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**: 975-977
- [6] Zhang R, Zhang Y L, Wang J M, et al. *Chin. J. Chem.*, **2013**, **31**:679-683
- [7] Adarsh N N, Dastidar P. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:483-487
- [8] Zhang R, Zhao Y X, Wang J M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2014**,**14**:544-551
- [9] Hao Y J, Wu B, Li S G, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:6285-6292
- [10] Hao Y J, Wu B, Li S G, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:215-222
- [11] Khavasi H R, Fard M A. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:1892-1896
- [12] Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R J. *Chem. Commun.*, **2004**:944-945
- [13] Yin Z M, Zhang Y H, He J Q, et al. *Chem. Commun.*, **2007**: 2599-2601
- [14] Zhang Q L, Huang Y L, Xu H, et al. *J. Coord. Chem.*, **2017**, **70**(1):156-167
- [15] DONG Yi-Tian(董翊天), TU Bo(涂波), XU Hong(徐红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(4): 651-658
- [16] Naranthatta M C, Das D, Tripathy D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:6012-6022
- [17] Wilshire J F K. *Aust. J. Chem.*, **1988**,**41**(6):995-1001
- [18] Hernández-Balderas U, Andrade-López N, Alvarado-Rodríguez J G, et al. *Polyhedron*, **2015**,**90**:165-174
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.